

共混时间对动态硫化 EPDM/PP 体系结构与性能的影响

江学良, 蒋 涛, 肖汉文, 黄世强, 程时远
(湖北大学 化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430062)

摘要: 研究了共混时间对动态硫化 EPDM/PP 体系结构、静态以及动态力学性能的影响。试验结果表明, 随着共混时间的延长, EPDM/PP 体系中 PP 相的结晶度先减小后增大, 当共混时间为 15 min 时, PP 相的结晶度最小, PP 的晶格结构未变化; EPDM 相的交联密度逐渐增大, 直至趋于一定值; EPDM 的 T_g 峰向高温区移动; PP 的 T_g 峰变化不明显, 其 $\tan \delta$ 峰值在共混时间为 15 min 时最大; 共混时间为 12 min 时 EPDM/PP 体系的力学性能最佳。

关键词: EPDM; PP; 动态硫化; 结构; 性能

中图分类号: T Q334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)04-0197-04

EPDM/PP 共混型热塑性弹性体(TPE)的发展经历了 3 个阶段, 即简单机械共混法、动态部分硫化法^[1]及动态全硫化法^[2], 其中用动态全硫化法制得的 EPDM/PP 共混型 TPE 性能最佳。这种 TPE 是目前聚烯烃型 TPE 中开发最成功的一种, 由于其在原料、性能以及产品价格方面具有竞争优势, 其发展趋势始终处于领先地位^[3~5]。

制备工艺条件对动态硫化 EPDM/PP 体系的结构与性能影响较大, 近几年来, 我们在这方面做了大量的工作且进行了系统的研究^[6~8], 为促进这类 TPE 在国内工业化生产提供了一定的理论基础。本课题重点研究了共混时间对动态硫化 EPDM/PP 体系结构与性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号为 3080, 粒料, 门尼粘度[ML(1+4)121 °C] 为 71, 密度为 $0.87 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 第三单体为 ENB, 吉林化学工业股份有限公司产品; PP, 牌号为 T30S, 熔融指数为 2.0 ~ 3.0

$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$, 密度为 $0.905 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 上海金山石油化工总厂产品; 硫化剂、硫化助剂等均为市售品。

1.2 试验配方

EPDM 100; PP 66.7; 硫黄 1; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 TMTD 0.5; 促进剂 DM 0.25。

1.3 动态硫化共混物的制备

动态硫化 EPDM/PP 共混物用开炼机制备, 共混温度为 180 °C。先将 PP 在辊筒上熔融, 然后加入 EPDM, 混合均匀后加入各种添加剂, 待试样在辊筒上形成均匀、光滑的平整薄片后卸片。

1.4 试样制备与力学性能测试

在电热平板硫化机上于 190 °C 下预热 5 min、保压 5 min, 然后冷却至 100 °C 以下出片, 再制成标准拉伸试样。拉伸性能按 GB/T 528—92 测试, 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92 测试。

1.5 广角 X 射线衍射测试

X 射线衍射仪为日本理学公司产 D/M ax 3C 型, 铜靶辐射源, 镍滤光片, 工作电压 35 kV, 工作电流 25 mA。试样与力学性能测试试样相同, PP 的结晶度(X_c)是根据分峰法得到

基金项目: 国家“863”计划资助项目(863-715-012-0160)
作者简介: 江学良(1972-), 男, 安徽肥东县人, 硕士, 主要从事橡塑共混改性研究。

的^[7]。

1.6 动态力学分析

采用英国产 MK II型动态热力学分析仪进行测定,测试频率 5 Hz;温度范围 -100 ~100 ℃;升温速度 3 ℃·min⁻¹;试样尺寸 (10~30) mm×(3~5) mm×(0.3~0.4) mm。

1.7 凝胶质量分数的测定

准确称取约 0.2 g(m_0)试样,用已称量的 100 目铜网(m_1)包好试样,放入索氏脂肪抽提器中,用环己烷抽提 24 h 后,取出包有铜网的试样,用滤纸轻轻擦干其表面溶剂,然后在 80 ℃烘箱中干燥至质量恒定(m_2)。试样凝胶质量分数用下式计算:

$$\text{凝胶质量分数} = 1 - \frac{m_2 - m_1}{\gamma m_0}$$

式中 γ 为试样中 EPDM 的质量分数。用凝胶质量分数来表征交联密度的大小。

2 结果与讨论

2.1 共混时间对 EPDM/PP 体系结构的影响

图 1 为共混时间在 5, 15 和 20 min 时 EPDM/PP 体系中 PP 的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出,共混时间为 5 min 时,EPDM/PP 体系中 PP 的结晶衍射峰强度最大;共混时间为 15 min 时,PP 的结晶衍射峰强度最小。共混时间对 EPDM/PP 体系中 PP 的结晶衍射峰

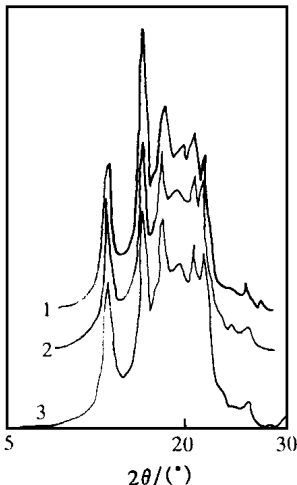


图 1 不同共混时间下动态硫化的 EPDM/PP 体系中 PP 的 X 射线衍射图
1—5 min; 2—15 min; 3—20 min

位置没有影响,即 2θ 位置未变,PP 的主要晶面间距 d_{110} , d_{040} 和 d_{130} 没有变化。通过 X 射线衍射,利用分峰法计算不同共混时间下 EPDM/PP 体系中 PP 的 X_c ,结果见图 2。

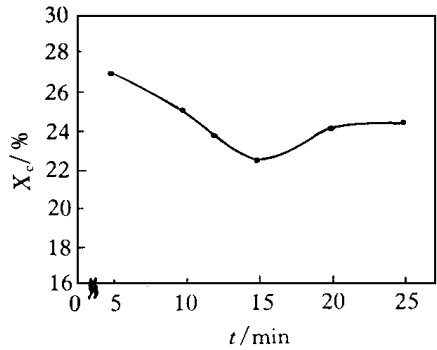


图 2 不同共混时间下 EPDM/PP 体系中 PP 的 X_c

从图 2 可以看出,随着共混时间的延长,PP 的 X_c 先减小后增大,当共混时间为 15 min 时,PP 的 X_c 最小。可以认为 EPDM 与 PP 的分子链渗透与缠结随共混时间的延长而增强,PP 分子链的集结与排列困难导致 PP 的 X_c 减小,当共混时间为 15 min 时 EPDM/PP 体系中 PP 的 X_c 降至最小。至于 PP 的 X_c 达到最小值后又增大,可以认为是 EPDM 首先与 PP 不规整部分作用,余下 PP 的立体规整度提高了,后面 PP 的 X_c 也就增大了^[9]。在 PP 的结晶过程中,EPDM 分子链始终未能穿入 PP 的晶区,PP 的晶体结构也就不会变化。

共混时间对 EPDM/PP 体系中 EPDM 相的交联密度也有较大影响。当共混时间为 5, 10, 12, 15 和 20 min 时,EPDM/PP 体系中 EPDM 的凝胶质量分数分别为 0.854 0, 0.918 6, 0.938 7, 0.931 4 和 0.929 2。可以看出,共混时间为 12 min 时,EPDM/PP 体系中 EPDM 相的交联密度达到最大值,此后继续动态硫化,EPDM 相的交联密度变化不明显,趋于一定值,这是因为 EPDM 在强剪切力作用下动态硫化,其硫化有一个时间过程,当共混时间少于 12 min 时,交联密度低是因为 EPDM 未能完全硫化;共混时间为 12 min 时基本完全硫化;继续延长共混时间,EPDM 的交联密度增大大有限,但 EPDM 的有效网链结网,受长时间

剪切力的作用, 有一定程度的破坏, 导致其交联密度变化不大。

2.2 共混时间对 EPDM/PP 体系动态力学性能的影响

图 3 为不同共混时间下动态硫化的 EPDM/PP 体系动态力学谱图。从内耗和温度关系 ($\tan \delta - \theta$) 曲线中可以看出, EPDM/PP 体系中有两个 T_g 峰分别对应于组分 EPDM 和 PP 的 T_g , 随着共混时间的延长, EPDM/PP 体系中 EPDM 的 T_g 峰向高温区移动, 当共混时间为 20 min 时, EPDM 的 T_g (约 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$) 比共混时间为 5 min 时的 T_g (约 $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$) 高近 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, PP 的 T_g 峰几乎观察不到迁移与否, 但其 $\tan \delta$ 峰值变化明显, 共混时间为 15 min 时, $\tan \delta$ 峰值最高。一般来说, 聚合物的 $\tan \delta$ 峰值随 X_c 的增大而降低, 关于 $\tan \delta$ 峰值的方程可简化为^[10] $\tan \delta \approx (1 - X_c)(\tan \delta)_a$, 下标 a 表示无定形相的贡献。这表明共混时间在 15 min 时, EPDM/PP 体系中 PP 相的 X_c 明显低于共混时间为 5 和 20 min 时的 X_c , 这与 X 射线衍射得到的结果一致。EPDM/PP 体系中 EPDM 的 T_g 主要由 EPDM 分子链段运动难易程度决定, 随着共混时间的延长, EPDM 逐渐交联完全, 且其分子链与 PP 的分子链互相渗透与缠结作用增强, 导致其 T_g 峰向高温区移动。至于 PP 的 T_g 峰变化不大, 可能与 EPDM 高温内耗峰重叠有关。

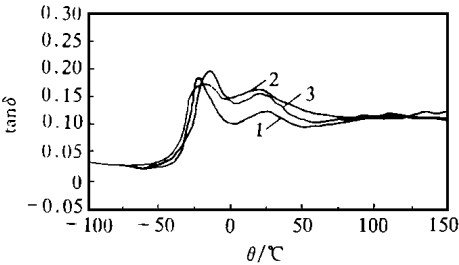


图 3 不同共混时间下动态硫化的 EPDM/PP 体系动态力学谱图
1—5 min; 2—15 min; 3—20 min

2.3 共混时间对 EPDM/PP 体系力学性能的影响

共混时间对 EPDM/PP 体系力学性能有一定的影响, 见表 1。从表 1 可以看出, 随着共混

表 1 共混时间对 EPDM/PP 体系力学性能的影响

项 目	共混时间/min				
	5	10	12	15	20
拉伸强度/MPa	14.5	18.5	22.4	21.8	17.0
扯断伸长率/%	510	540	590	610	480
邵尔 A 型硬度/度	92	90	89	90	89
100%定伸应力/MPa	6.45	6.10	6.15	5.92	5.81

时间的延长, EPDM/PP 体系的拉伸强度和扯断伸长率有了明显提高, 但共混时间超过 15 min, 共混物的拉伸强度和扯断伸长率降低显著, 邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力变化不大。这是因为随着共混时间的延长, EPDM 相逐渐交联完全, 此时在强剪切力作用下, EPDM 相易被剪切成一个个 μm 级颗粒分散于 PP 的基质中。这些 EPDM 颗粒在拉伸条件下作为应力集中能诱发银纹产生, 但阻止其进一步发展成裂纹, 从而能赋予 EPDM/PP 体系较好的力学性能。当共混时间超过 15 min, EPDM/PP 体系中 EPDM 相的交联密度变化不明显, 但 PP 相由于长时间高温剪切作用, 相对分子质量明显下降, 对 EPDM/PP 体系力学性能产生不利影响。结合 EPDM/PP 体系的结构与动态力学性能分析, 认为共混时间控制在 10~15 min 为宜, 其中 12 min 最佳。

3 结论

- (1) 当共混时间为 15 min 时, EPDM/PP 体系中 PP 相的 X_c 最小, PP 的晶格结构未变化。
- (2) 随着共混时间的延长, EPDM/PP 体系中 EPDM 相的交联密度逐渐增大, 直至变化甚微。
- (3) 随着共混时间的延长, EPDM/PP 体系中 EPDM 的 T_g 峰向高温区移动; PP 的 T_g 峰移动不明显, 其 $\tan \delta$ 峰值在共混时间为 15 min 时有一极大值。
- (4) 当共混时间为 12 min 时 EPDM/PP 体系的力学性能最佳。

参考文献:

[1] Fisher W K, Woodbury C. Dynamically partially cured thermoplastic blend of mono-olefin copolymer rubber and poly-

olefin plastic [P]. US 3 758 643, 1973-09-11.

[2] Coran A Y, Das B. Thermoplastic vulcanization olefin rubber and polyolefin resin [P]. US 4 130 535, 1978-12-09.

[3] 耿海萍, 朱玉俊, 伍社毛. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的结构与性能 [J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 238.

[4] 潘炯玺, 叶林忠, 李 刚, 等. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的性能 [J]. 橡胶工业, 1997, 44(5): 259.

[5] 黄世强, 肖汉文, 蒋 涛, 等. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体 [J]. 化工新型材料, 1997, 25(11): 14.

[6] 肖汉文, 黄世强, 蒋 涛. 不同硫化体系动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯共混型热塑性弹性体的性能研究 [J]. 湖北大学学报, 1999, 21(2): 150.

[7] 肖汉文, 黄世强, 蒋 涛. EPDM/PP 热塑性弹性体的新进展 [J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(4): 213.

[8] 黄世强, 肖汉文, 刘少波, 等. EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的进展 [J]. 材料导报, 1998, 11(3): 52.

[9] 黄葆同, 殷敬华, 纪 锋, 等. 共混过程中 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的结构、形态和性能的变化 [J]. 高分子学报, 1987, 4(5): 339.

[10] 穆腊亚马 T. 聚合物材料的动态力学分析 [M]. 湛福特译. 王源身校. 北京: 轻工业出版社, 1988. 75.

收稿日期: 2000-10-10

Effect of blending time on structure and properties of dynamically vulcanized EPDM/PP

JIANG Xue-liang, JIANG Tao, XIAO Han-wen, HUANG Shi-qiang, CHENG Shi-yuan
(Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: The effect of the blending time on the structure, the static and dynamic mechanical properties of dynamically vulcanized EPDM/PP blend was investigated. The results showed that the crystallinity of PP phase in the blend decreased at first, and then increased and the crystal structure of PP did not change as the blending time increased; the minimum crystallinity of PP phase was obtained when EPDM/PP was blended for 15 min; the crosslink density of EPDM phase increased gradually up to a certain level; the T_g peak of EPDM shifted to the high temperature region; the T_g peak of PP changed little, and its $\tan \delta$ peak was obtained when EPDM/PP was blended for 15 min; and the optimal mechanical properties of blend were obtained when EPDM/PP was blended for 12 min.

Keywords: EPDM; PP; dynamic vulcanization; structure; property

橡胶手套巨头组成联合协会

中图分类号: TQ336.7 文献标识码: D

来自泰国、马来西亚、印度尼西亚三个东南亚国家的橡胶手套协会组成了 Asean 橡胶手套生产商协会, 旨在降低费用并缩小各国成员间的竞争。

该协会由 120 个会员公司组成, 控制全球 90% 的橡胶手套市场。其中马来西亚出口量最大, 为 400 亿双, 泰国为 150 亿双, 印尼为 80 亿双。泰国橡胶协会主席 Somboon Varabuntoonvit 说, 新协会将主要致力于技术发展与市场信息的互惠。今后还要在市场运作方面加强合作。他说, 协会会员间的彼此合作将有助于缩减成本, 同时将减少竞争, 停止不断的降低价格, 全球每 1 000 双手套曾被降至 15 ~ 16 美

元, 而合理的价格应该不低于 18 美元。关于彼此分享市场信息, Somboon Varabuntoonvit 指出, Asean 协会的生产商们应该根据市场的需求来规范其产量。生产商同时也要将其落后的工厂技术升级以提高橡胶手套产品的质量, 这样才能够适应来自国外市场的对产品等级不断提升的要求。

作为协议的一部分, 泰、印计划加入马来西亚橡胶出口协会, 该协会是一个由政府支持的工业促进机构。由于三国是全球主要的橡胶手套出口商, 他们的联合将会使整个橡胶手套工业受益。马来西亚从事此行业的时间长一些, 因此积累了更多的研发经验, 为协会提供市场信息将是他们的主要任务。

(摘译自“Polysort News”)